

JP-A-78119/1973

Stabilizing 2-hydroxyethyl (meth) acrylate - using a polymn inhibitor

Patent Assignee: NIPPON KAYAKU KK (NIPK )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

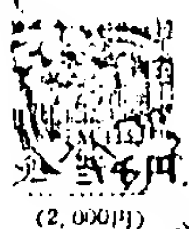
Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 48078119	A	19731020				
					197404	B

Priority Applications (No Type Date): JP 728731 A 19720125

Abstract (Basic): JP 48078119 A

Acylhydrazide, e.g. HCONHNH<sub>2</sub>, BuCONHNH<sub>2</sub>, AcNHNHEt, or AcNHNHPh, is used in the title process as polymsn. inhibitor. In an example, no polymsn. was obtd. by distilling 2-hydroxyethyl acrylate in vacuo in the presence of 0.5% HCONHNH<sub>2</sub>.

Derwent Class: A60; E17



特 許 願 (2)

昭和47年 1月25日

特許庁長官 井 土 武 久 殿

1. 発 明 の 名 称  $\beta$ -ヒドロキシアルキルアクリレートまたは $\beta$ -ヒドロキシアルキルメタクリレートの重合防止法
2. 発 明 者 中 原 正 二 (ほか2名)  
住 所 群馬県高崎市岩倉町239番地  
氏 名
3. 特 許 出 願 人

住 所 東京都千代田区丸の内一丁目2番1号  
氏 名 (408) 日本化薬株式会社  
代表取締役社長 安 三 郎

4. 代 理 人 平 1 0 0
- 住 所 東京都千代田区丸の内一丁目2番1号  
氏 名 日本化薬株式会社内 TEL(216) 0441  
(6126) 弁理士 竹 田 和 彦

5. 添付書類の目録
- |           |     |
|-----------|-----|
| (1) 明 細 書 | 1 通 |
| (2) 図 面   | 1 通 |
| (3) 願書副本  | 1 通 |
| (4) 委任状   | 1 通 |

明 細 書

1. 発 明 の 名 称
- $\beta$ -ヒドロキシアルキルアクリレートまたは $\beta$ -ヒドロキシアルキルメタクリレートの重合防止法。
2. 特 許 請 求 の 範 囲
- 下記的一般式に示すヒドラジド化合物を $\beta$ -ヒドロキシアルキルアクリレートあるいは $\beta$ -ヒドロキシアルキルメタクリレートの蒸留の際に添加することを特徴とする $\beta$ -ヒドロキシアルキルアクリレート又は $\beta$ -ヒドロキシアルキルメタクリレートの重合防止法。
- 一般式
- $$R^1NHNHCOR^2$$
- $R^1$ は水素、メチル基、エチル基又はフェニル基を示し、 $R^2$ は水素または炭素が1乃至5個のアルキル基を示す。
3. 発 明 の 詳 細 な 説 明
- 本発明は、 $\beta$ -ヒドロキシアルキルアクリレー

① 日本国特許庁  
公開特許公報

- ①特開昭 48 78119
- ③公開日 昭48.(1973) 1020
- ②特願昭 47-8731
- ②出願日 昭47.(1972) 1.25
- 審査請求 未請求 (全3頁)
- 序内整理番号 ⑤日本分類

6529 43 16 B631.1.  
6811 43 16 A03  
6653 45 26(3)A3  
7009 45 26(3)B162

トまたは $\beta$ -ヒドロキシアルキルメタクリレート  
の重合防止法に関するものである。

$\beta$ -ヒドロキシアルキルアクリレートまたは $\beta$ -  
ヒドロキシアルキルメタクリレートはアクリル  
酸またはメタクリル酸と還元アルキレンの反応に  
よつて合成されるが、合成段階では通常の重合防  
止剤例えばハイドロキノン、ハイドロキノンモノ  
メチルエーテル、フェノチアジンなどで重合は容  
易に防止される。しかるに蒸溜時に於て、精溜塔  
などの蒸気の凝縮部にほとんどの溶剤に不溶性の  
いわゆるポブコン重合を起こしやすい。このポブ  
コン重合は蒸溜開始後すみやかに起こり、急速に  
成長し、短時間で蒸溜塔を閉塞するに到らしめる。  
ポブコン重合物は殆んどの溶剤に対して不溶であ  
り、装置内の洗浄は甚だ困難である。ポブコン重  
合物はそのものがまた重合の核となるために装置  
内の洗浄は完全を期さなければならない。従つて  
該エステル類は工業的には従来は精溜が非常に困  
難であつた。

従来、 $\beta$ -ヒドロキシアルキルアクリレートま

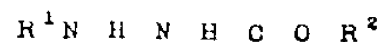
たはβ-ヒドロキシアルキルメタクリレートのポブコン重合の防止法として酸化窒素を発生するよりな塩、例えば亜硝酸ソーダを用いる方法、或いはヒドラジンヒドラー<sup>ト</sup>又はβ-ヒドロキシエチルヒドラジンを添加する方法がある。亜硝酸ソーダを用いる方法は精溜塔内の重合は防止するが、溜出物に酸化窒素が混入してくるために着色が著るしい欠点がある。

ヒドラジンヒドラー<sup>ト</sup>を用いる方法は十分な効果はあげられない。β-ヒドロキシエチルヒドラジンを用いる方法は効果はあるが高価であるので実用的ではない。

本発明者等はβ-ヒドロキシアルキル~~メタ~~

クリレートまたはβ-ヒドロキシアルキルメタクリレートのポブコン重合の重合防止剤を種々検討した結果、下記的一般式を有するヒドラジド化合物が有効であることを見出した。

一般式



ここでR<sup>1</sup>は水素、メチル基、エチル基又はフェ

レートである。

実施例 1

300 mlの褐色硝子製のヘルツ型蒸溜フラスコに、マクマホンパッキングを充填した長さ25 cmの褐色硝子製の精溜塔を付し、粗製のβ-ヒドロキシエチルアクリレート200 gを減圧度1 mm Hg、温度55～65℃で蒸溜した。結果を表1に示す。重合防止剤は各々0.5 g添加した。

表 1

	重合防止剤種類	溜 出 量 (g)		
		50 g以下	90 g以下	90 g以上
比較例	ヒドロキノン	○		
	ヒドロキノンモノメチルエーテル	○		
	ジ-tert-ブチルフェノール			
	ヒドラジンヒドラー <sup>ト</sup>	(○)		
実施例	NH <sub>2</sub> NHCOH			○*
	NH <sub>2</sub> NHCOCH <sub>3</sub>			○*
	NH <sub>2</sub> NHCOO <sub>2</sub> H <sub>5</sub>			○*
	NH <sub>2</sub> NHCOO <sub>4</sub> H <sub>9</sub>			○*
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NHNHCOOCH <sub>3</sub>			○
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NHNHCOCH <sub>3</sub>		○	

\* 重合物は全く発生しなかった。

ニル基を示しR<sup>2</sup>は水素又は炭素が1乃至5個のアルキル基を示す。

本発明のヒドラジド化合物は微量製品に混入しても通常は重合にそのまま使用することは何ら支障は来たさないが、特に必要であれば強酸性カチオン交換樹脂によつて容易にヒドラジド化合物を除去することができる。

本発明においてエステルに添加する重合防止剤の量はモノマーの種類、蒸溜温度、蒸溜型式などによつて差異はあるが、通常0.01乃至1.0重量%である。

本発明の重合防止剤は特に蒸溜塔におけるポブコン重合の防止を目的とするために液体(釜底)において重合を防止する通常の重合防止剤、例えばヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、フェノチアジンなどを共存させることは有効なことである。

本発明に実施されるエステルはβ-ヒドロキシエチルアクリレートおよびメタクリレート、β-ヒドロキシプロピルアクリレートおよびメタクリ

実施例 2

β-ヒドロキシエチルメタクリレートについて実施例1と全く同様な操作で減圧度1 mm Hg、温度60℃～70℃で蒸溜した。重合防止剤は各々0.5 g添加した。結果を表2に示す。

表 2

	重合防止剤の種類	溜 出 量 (g)		
		50 g以下	90 g以下	90 g以上
比較例	ヒドロキノン	○		
	ヒドロキノンモノメチルエーテル	○		
	ジ-tert-ブチルフェノール		○	
実施例	NH <sub>2</sub> NHCOH			○*
	NH <sub>2</sub> NHCOCH <sub>3</sub>			○*
	NH <sub>2</sub> NHCOO <sub>2</sub> H <sub>5</sub>			○*
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NHNHCOOCH <sub>3</sub>			○*
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NHNHCOCH <sub>3</sub>			○*

\* 重合物は全く発生しなかった。

特許出願人 日本化薬株式会社

特開 昭48-78119 (3)

手 続 補 正 書

昭和47年 4月12日

特許庁長官 井 土 武 久 殿

△ 前記以外の発明者

フリガナ 住 所 <sup>チカサキ イワナ</sup> 群馬県高崎市岩鼻町259番地

フリガナ 氏 名 マエ サツ シ ロウ  
前 沢 政 郎

住 所 <sup>チカサキ イワナ</sup> 群馬県高崎市岩鼻町259番地

氏 名 ヨシ カワ ヒロシ  
好 川 博

1 事件の表示

昭和47年特許願第 8731号

2 発明の名称

<sup>ベータ</sup>β-ヒドロキシアルキルアクリレートまたは<sup>ベータ</sup>β-ヒドロ  
<sup>ジユウアルキル</sup>キシアルキルメタクリレートの重合防止法

△ 補正をする者

事件との関係 特許出願人  
東京都千代田区丸の内一丁目2番1号  
(408) 日本化薬株式会社  
代表者 取締役社長 原 安三郎

△ 代 理 人

東京都千代田区丸の内一丁目2番1号  
日本化薬株式会社内  
(4124) 弁護士 竹 田 和 彦

△ 補正命令の日付

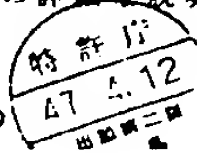
(自 発)

△ 補正により増加する発明の数

1 補正の対象 明細書の発明の詳細な説明の欄

△ 補正の内容

別紙の通り



補 正 の 内 容

- 1 明細書第4頁10行目において「0.0.1」とあるを「0.0.0.0.1」と訂正する。